

⑤

Int. Cl.:

C 07 d, 55/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

⑦

Deutsche Kl.: 12 p, 10/05

Behördeneigentum

⑩

# Offenlegungsschrift 2201 063

⑪

Aktenzeichen: P 22 01 063.5

⑫

Anmeldetag: 11. Januar 1972

⑬

Offenlegungstag: 26. Juli 1973

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: 1,2,4-Triazolderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung als Fungizide

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt: Meiser, Werner, Dr.; Büchel, Karl-Heinz, Dr.; 5600 Wuppertal;  
Krämer, Wolfgang, Dr., 5600 Wuppertal-Barmen;  
Grewe, Ferdinand, Dr., 5673 Burscheid

DT 2201 063

BEST AVAILABLE COPY

© 7.73 309 830/1137

28/90

SP

# FARBENFABRIKEN BAYER AG

2201063

LEVERKUSEN - Bayerwerk

- Patent-Abteilung

Slr/Bi/As 10. Jan. 1972  
I b

## 1,2,4-Triazolderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide

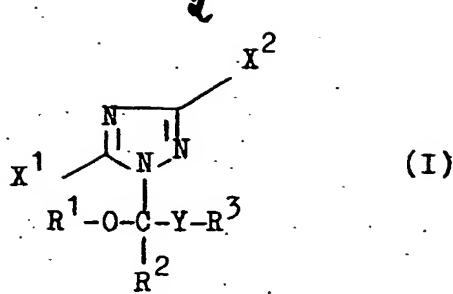
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,2,4-Triazolderivate und deren Salze, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß n-Dodecyl-guanidinacetat als Fungizid gut wirksam ist und protektive und spürbar curative Eigenschaften besitzt (vergleiche US-Patentschrift 2 425 341). Da die Verträglichkeit dieser Verbindung gegenüber einigen Obstsorten jedoch gering ist, kann sie nur in der Vorblütezeit angewandt werden.

Außerdem ist bekannt geworden, daß 1-Trityl-1,2,4-triazol fungizid wirksam ist (vergleiche Schweizer Patentschrift 488 713). Jedoch ist dessen Wirkung bei niedrigen Aufwandsmengen und -konzentrationen nicht immer ganz befriedigend.

Es wurde gefunden, daß die neuen 1,2,4-Triazolderivate der Formel

2201063



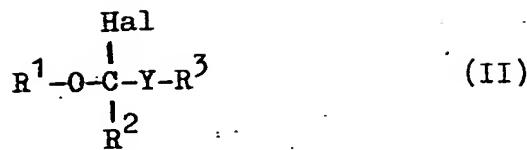
in welcher

- $X^1$  für Wasserstoff oder einen Alkylrest steht,  
 $X^2$  für Wasserstoff oder einen Alkylrest steht,  
 $R^1$  für einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest steht,  
 $R^2$  für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest steht,  
 $R^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylrest, ferner einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest steht und  
 $Y$  für eine Ketogruppe oder ein funktionelles Keto-Derivat steht,

sowie deren Salze ausgezeichnete fungitoxische und systemisch fungizide Eigenschaften aufweisen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man 1,2,4-Triazolderivate der Formel (I) bzw. deren Salze erhält, wenn man

a) Halogenätherketone der Formel

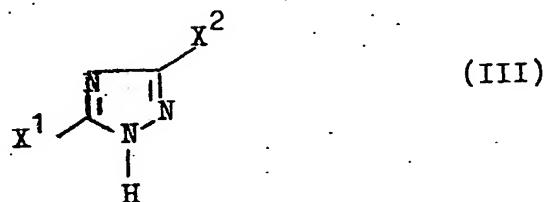


in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{Y}$  die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht,

mit 1,2,4-Triazolen der Formel

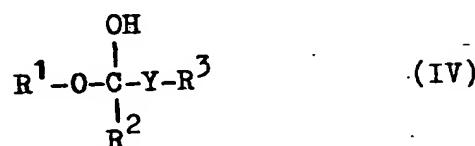


in welcher

$\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt  
oder

b) Hydroxy-ätherketone der Formel



2201063

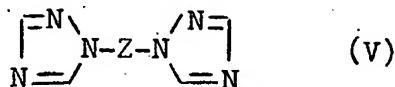
in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>

die oben angegebene Bedeutung  
haben,

mit 1,2,4-Triazolen der Formel (III), gegebenenfalls in  
Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in  
Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, umsetzt, oder

c) Hydroxy-äther-ketone der Formel (IV) mit Verbindungen  
der Formel

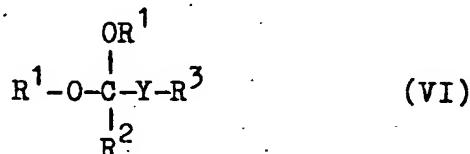


in welcher

Z für die SO- oder CO-Gruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels um-  
setzt, oder

d) Verbindungen der Formel



in welcher

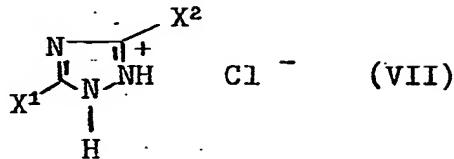
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>

die oben genannte Bedeutung  
haben,

## 5

mit 1,2,4-Triazolhydrochloriden der Formel

2201063

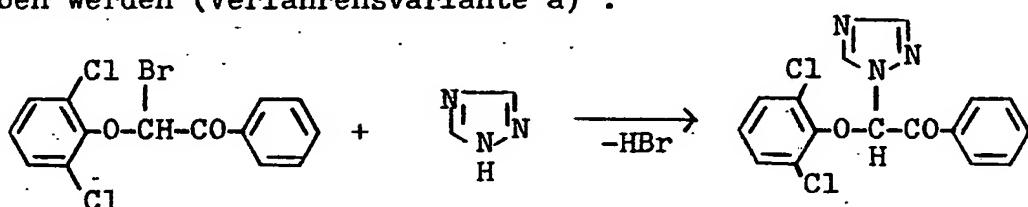


in welcher

$\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und ge-  
gebenenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators umsetzt  
und aus dem nach diesen Verfahren erhaltenen Verbindungen  
gegebenenfalls die Salze herstellt.

Ueberraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 1,2,4-Triazolderivate und ihre Salze eine erheblich höhere fungizide Wirkung als das aus dem Stand der Technik bekannte n-Dodecyl-guanidin-acetat und 1-Trityl-1,2,4-triazol, welche die nächstliegenden Wirkstoffe gleicher Wirkungsart sind.  
Die erfindungsgemäßen Stoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

Verwendet man [ $\omega$ -Brom]-[ $\omega$ -(2',6'-dichlor)-phenoxy]-aceto-phenon und 1,2,4-Triazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante a) :

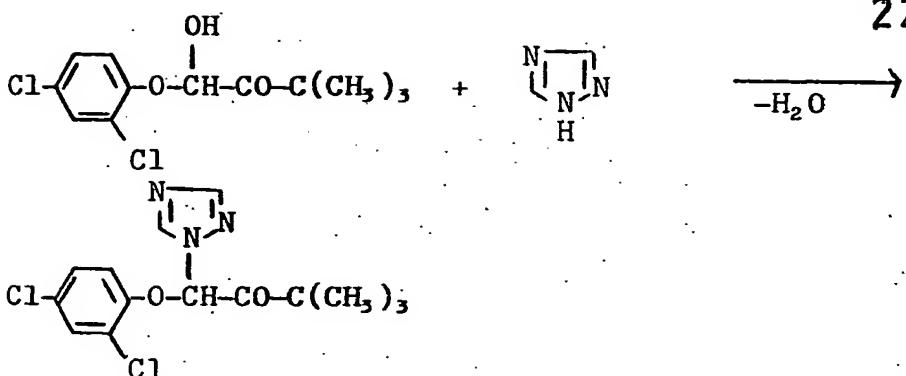


Verwendet man [1-Hydroxy]-[1-(2',4'-dichlor)-phenoxy]-3-dimethylbutan-2-on und 1,2,4-Triazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante b) :

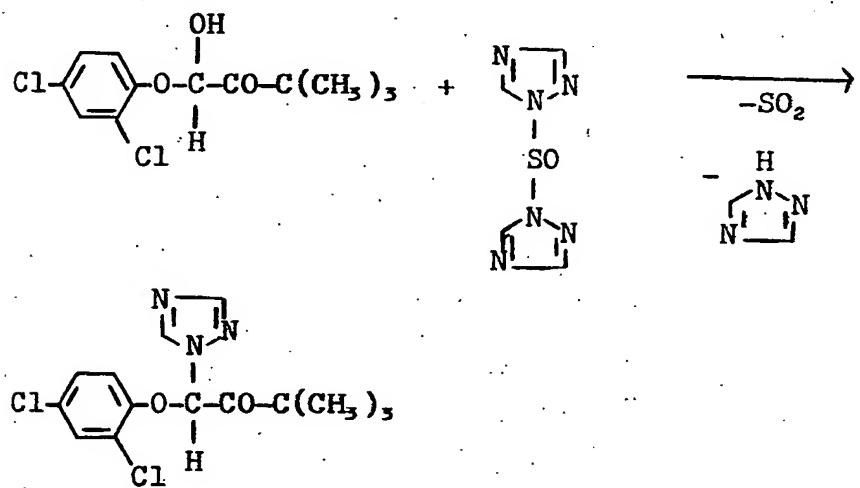
Le A 14 118

- 5 -

309830 / 1137

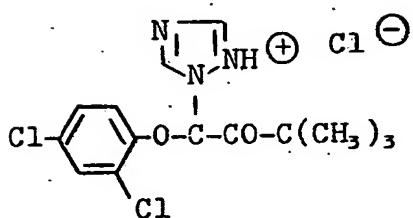
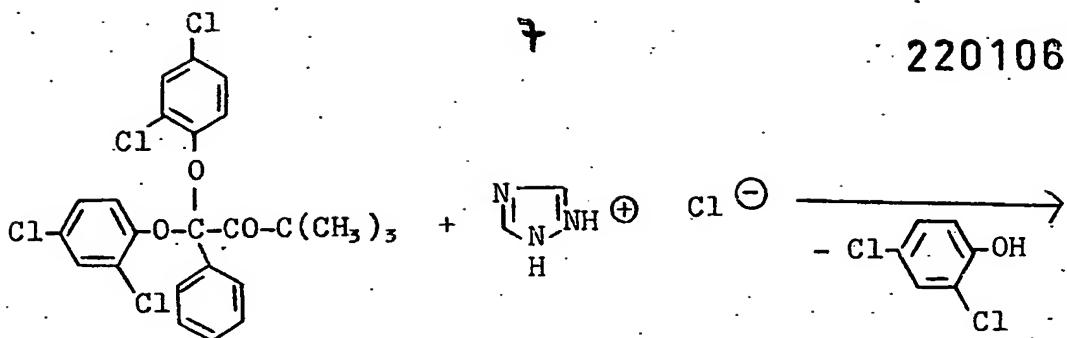


Verwendet man [1-Hydroxy]-[1-(2',4'-dichlor)-phenoxy]-3-dimethyl-butan-2-on und Thionyl-bis-1,2,4-triazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante c) :



Verwendet man 1-Bis-[2',4'-dichlor)-phenoxy]-1-phenyl-3-dimethyl-butan-2-on und 1,2,4-Triazolhydrochlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante d) :

2201063



Die Ausgangsstoffe der Verfahrensvariante a) sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) steht R<sup>1</sup> vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkinylrest mit 2 bis 6, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylrest mit 5 bis 7, insbesondere 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten Aralkylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil. Als Substituenten der beiden letztgenannten Reste kommen vorzugsweise infrage : Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und

Le A 14 118.

- 7 -

309830 / 1137

2201063

1 bis 5 Halogenatomen, insbesonder Fluor oder Chlor, Halogenalkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 3 bis 5 Halogenatomen, z.B. Chlorbisfluormethyl, Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 1 Halogenatom, insbesondere Chlor; hierfür sei beispielhaft der Chlormethylsulfonylrest genannt. Weiterhin kommt der o- oder p-verknüpfte Phenylrest als Substituent infrage.

In der Formel (II) steht R<sup>2</sup> vorzugsweise für Wasserstoff, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkinylrest mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylrest mit 5 bis 7, insbesondere 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; beispielhaft seien für diese letztgenannten Reste der Phenyl- und der Benzylrest aufgeführt. Als Substituenten seien vorzugsweise genannt : Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und 2 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor.

R<sup>3</sup> steht in Formel (II) vorzugsweise für die unter R<sup>1</sup> genannten Reste und Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom.

Als Gruppierung einer funktionellen Ketogruppe Y steht vor-

zugsweise die Carbonylgruppe, die gegebenenfalls in der hydratisierten Form  $-C(OH)_2-$  vorliegen kann oder die Ketalgruppe  $-C(OR)_2-$ , wobei R einen Alkylrest mit vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Als Beispiele für die erfundungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (II) seien im einzelnen genannt:

1-Brom-1-phenoxy-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(3'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2',4'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2',6'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2',5'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-methoxyphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2'-methylphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2',3'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-bromphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-fluorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2',4',6'-trichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-tert.-butyl-phenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-isopropyl-phenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2'-methyl-4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-trifluormethylphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(4'-nitrophenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(2'-nitrophenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(p-diphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Brom-1-(o-diphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -phenoxy-acetophenon,  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -(4'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -(3'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -(2',4'-dichlorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -(4'-methylphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Chlor- $\omega$ -(2'-chlor-4'-methyl-phenoxy)-acetophenon,

$\omega$ -Chlor- $\omega$ -(2'-methyl-4'-chlor-phenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -(2'-methyl-phenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Chlor- $\omega$ -(2',4'-dichlor-phenoxy)-4-chloracetophenon,  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -(2',6'-dichlorphenoxy)-acetophenon.

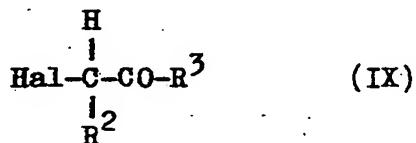
Die als Ausgangsstoffe verwendeten Halogenverbindungen der Formel (II) sind teilweise bekannt, die noch nicht bekannten Verbindungen der Formel (II) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man z.B. Verbindungen der Formel



in welcher

$\text{R}^1$  die in Formel (II) angegebene Bedeutung hat,

mit einem Halogenketon der Formel



in welcher

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung haben und  
 Halogen, vorzugsweise Chlor und Brom, bedeutet,

umgesetzt. Das noch verbliebene aktive Wasserstoffatom wird anschließend in üblicher Weise gegen Halogen ausgetauscht und die Ketogruppe gegebenenfalls in ein funktionelles Derivat umgewandelt.

Die weiterhin als Ausgangsstoffe für Verfahrensvariante a) verwendeten 1,2,4-Triazole sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> können in diesen Formeln gleich oder verschieden sein und stehen vorzugsweise für Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere für die Methylgruppe.

Als Beispiel für die erfindungsgemäß verwendbaren 1,2,4-Triazole der Formel (III) seien im einzelnen genannt:

1,2,4-Triazol,  
3-Methyl-1,2,4-triazol,  
3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol.

Diese Verbindungen sind bekannt.

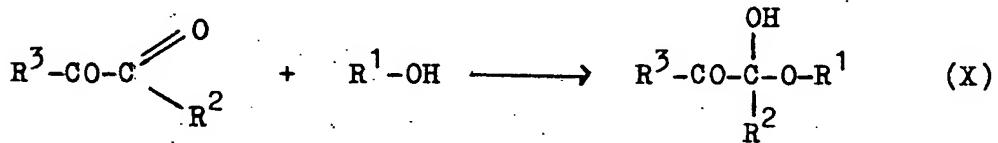
Die Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante b) sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. Für die darin genannten Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gilt das unter Formel (II) Gesagte.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (IV) seien im einzelnen genannt:

ω-Hydroxy-ω-methyl-ω-phenoxy-acetophenon,  
ω-Hydroxy-ω-methyl-ω-(4'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
ω-Hydroxy-ω-methyl-ω-(2',4'-dichlorphenoxy)-acetophenon,  
ω-Hydroxy-ω-phenoxy-acetophenon,  
ω-Hydroxy-ω-(4'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
ω-Hydroxy-ω-(2',4'-dichlorphenoxy)-acetophenon,

$\omega$ -Hydroxy- $\omega$ -(3'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Hydroxy- $\omega$ -(2'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Hydroxy- $\omega$ -(2',5'-dichlorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Hydroxy- $\omega$ -(2',6'-dichlorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Hydroxy- $\omega$ -(4'-fluorphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Hydroxy- $\omega$ -(4'-bromphenoxy)-acetophenon,  
 $\omega$ -Hydroxy- $\omega$ -(4'-methylphenoxy)-acetophenon,  
1-Hydroxy-1-phenoxy-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Hydroxy-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Hydroxy-1-(2',4'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Hydroxy-1-(2',6'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Hydroxy-1-(2',5'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Verbindungen der Formel (IV) können aus den Halogenderivaten der Formel (II) in üblicher Weise oder nach bekannten Verfahren dargestellt werden, z.B. durch die Umsetzung von  $\alpha, \beta$ -Diketonen oder  $\alpha$ -Ketoaldehyden mit Alkoholen nach dem folgenden Formelschema, wobei in den Formeln R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> die in Formel (II) angegebene Bedeutung besitzen:



Die Ketogruppe der Ketone (X) kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden in funktionelle Derivate überführt werden.

Die als Ausgangsstoffe für Verfahren c) verwendeten Thionyl- bzw. Carbonyl-bis-1,2,4-triazole sind durch die Formel (V) eindeutig definiert. Sie sind bis jetzt noch nicht bekannt, können jedoch nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vergleiche Angew. Chem. 68, S. 754 (1956)).

Die Ausgangsstoffe für die Verfahrensvariante d) sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. Für die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gilt das bereits für Formel (II) Gesagte; hinzu kommt, daß R<sup>3</sup> vorzugsweise auch für Wasserstoff steht.

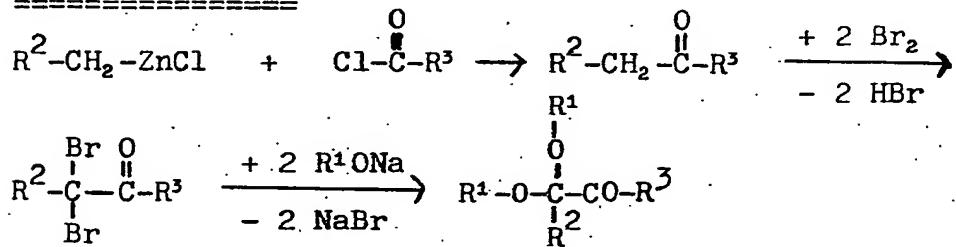
Als Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (VI) seien im einzelnen genannt:

1-Phenyl-1,1-bis-phenoxy-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Phenyl-1,1-bis-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Phenyl-1,1-bis-(3'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Phenyl-1,1-bis-(2',4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Phenyl-1,1-bis-(4'-methoxyphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-Phenyl-1,1-bis-(4'-methylphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-(4-Chlorphenyl)-1,1-bis-phenoxy-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-(4-Chlorphenyl)-1,1-bis-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-(4-Chlorphenyl)-1,1-bis-(2',4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-(4-Chlorphenyl)-1,1-bis-(4'-methylphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
1-(4-Chlorphenyl)-1,1-bis-(4'-nitrophenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on,  
ω-Phenyl-ω, ω-bis-phenoxy-acetophenon,  
ω-Phenyl-ω, ω-bis-(4'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
ω-Methyl-ω, ω-bis-phenoxy-acetophenon,  
ω-Methyl-ω, ω-bis-(4'-chlorphenoxy)-acetophenon  
ω-Methyl-ω, ω-bis-(2',4'-dichlorphenoxy)-acetophenon,  
ω-Methyl-ω, ω-bis-(2',6'-dichlorphenoxy)-acetophenon,  
ω-Äthyl-ω, ω-bis-(4'-chlorphenoxy)-acetophenon,  
2-Dimethoxy-butan-3-on,  
2-Diäthoxy-butan-3-on,

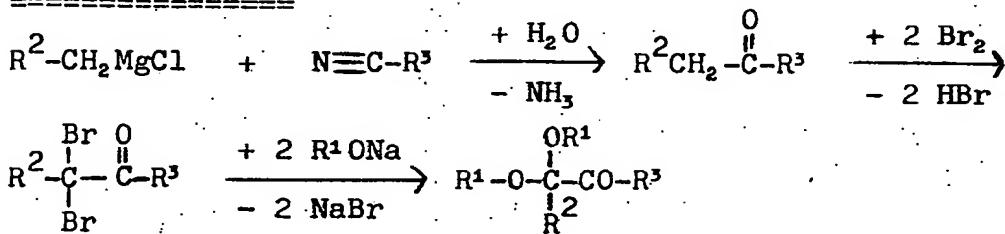
2-Bis-phenoxy-butan-3-on,  
 2-Dimethoxy-äthan-2-on,  
 $\alpha,\alpha$ -Bismethyl-benzil-ketal,  
 $\alpha,\alpha$ -Bisäthyl-benzil-ketal,  
 1,1-Dimethoxy-1,2-bis-cyclohexyl-äthan-2-on,  
 1,1-Dimethoxy-1,2-bis-cyclopentyl-äthan-2-on,  
 2,5-Dimethyl-3,3-dimethoxy-hexan-4-on,  
 2,5-Dimethyl-3,3-diäthoxy-hexan-4-on,  
 2,5-Dimethyl-3,3-bis-phenoxy-hexan-4-on.

Die als Ausgangsstoffe der Formel (VI) verwendeten Ketale sind teilweise bekannt. Die noch nicht bekannten können nach üblichen Verfahren hergestellt werden (vergleiche J.Chem.Soc. (London) (1970) 3, S. 462 - 464, Liebigs Ann. Chem. 735 (1970) 145 - 157). Weiterhin können diese Ketale durch Reformatsky-Synthese oder Grignard-Synthese, die zu einem Aralkylketon führt, weiterhin durch Bromierung an dem der Ketogruppe benachbarten C-Atom und durch Umsetzung des entstandenen Dibromkетons mit einem Alkoholat oder Phenolat hergestellt werden gemäß den beiden folgenden Formelschemen:

Formelschema 1 :



Formelschema 2 :



Für die Ausgangsstoffe der Formel (VII) gilt die bereits für 1,2,4-Triazole der Formel (III) genannte vorzugsweise Definition.

Als Salze der 1,2,4-Triazolverbindungen<sup>der Formel</sup> (I) seien bevorzugt solche mit physiologisch verträglichen Säuren genannt. Beispiele derartiger Säuren sind die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlor- und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, 1,5-Naphthalin-disulfonsäure.

Als Verdünnungsmittel kommen beim Verfahren a) (Umsetzung der Halogenderivate der Formel (II) mit 1,2,4-Triazolen der Formel (III)) vorzugsweise polare organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Formamide, wie Dimethylformamid; Ketone, wie Aceton; Aether, wie Diäthyläther und Tetrahydrofuran; Nitroalkane, wie Nitromethan und unsymmetrische Chlorkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid und Chloroform.

Die Umsetzung (Verfahren a) wird in Gegenwart eines Säurebinders vorgenommen. Vorzugsweise verwendet man einen entsprechenden Überschuß an 1,2,4-Triazol. Man kann jedoch auch alle übrigen üblicherweise verwendbaren organischen Säurebinder zugeben, wie niedere tertiäre Alkylamine oder Aralkylamine, z.B. Triäthylamin oder Dimethylbenzylamin.

Die Reaktionstemperaturen können beim Verfahren a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 20 bis etwa 150°C, vorzugsweise bei 80°C bis 120°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a)

setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel (II) vorzugsweise etwa 1 Mol 1,2,4-Triazol und etwa 1 Mol Säurebinder ein.

Zur Isolierung der Verbindungen der Formel (I) wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit einem organischen Solvens aufgenommen. Es schließt sich eine Wasserextraktion zur Entfernung des mitentstehenden 1,2,4-Triazolyl-hydrochlorids und das Eindampfen der Lösung zur Trockne an. Aus dem Rückstand wird die Base durch Umkristallisieren, das Salz durch Behandeln mit der entsprechenden Säure nach den üblichen Methoden gewonnen.

Als Verdünnungsmittel beim Verfahren b) (Umsetzung der Verbindungen der Formel (IV) mit 1,2,4-Triazolen der Formel (III)) kommen alle inerten hochsiedenden organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol. Mit Hilfe dieser Lösungsmittel kann das entstehende Reaktionswasser azeotrop abgetrennt werden. Das Verfahren b) kann auch ohne Lösungsmittel, z.B. in der Schmelze, durchgeführt werden.

Es kann zweckmäßig sein, bei der Durchführung des Verfahrens b) zur Erleichterung der Wasserabspaltung wasserentziehende Mittel, vorzugsweise Erdalkalioxide, wie z.B. MgO, BaO, CaO oder Aluminiumoxid, zuzusetzen,

Die Reaktionstemperaturen können beim Verfahren b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 100 und etwa 230°C, vorzugsweise zwischen 140 und 200°C, insbesondere zwischen 170 bis 190°C. Bei der Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmäßiger-

weise beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel (IV) vorzugsweise etwa 1 bis 2 Mol 1,2,4-Triazol und gegebenenfalls etwa 1 bis 3 Mol des wasserentziehenden Mittels ein. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel beim Verfahren c) (Umsetzung von Verbindungen der Formel (IV) mit Verbindungen der Formel (V)) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel infrage.

Hierzu gehören vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, Toluol, Aether, wie z.B. Diäthyläther oder Tetrahydrofuran, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenechlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, und niedere Alkylnitrile, wie z.B. Acetonitril.

Die Reaktionstemperaturen können beim Verfahren c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 0 und etwa 120°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel (IV) vorzugsweise etwa 1 Mol der Verbindung der Formel (V) ein. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel beim Verfahren d) (Umsetzung von Verbindungen der Formel (VI) mit 1,2,4-Triazolhydrochloriden der Formel (VII))

können hochsiedende polare organische Lösungsmittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Formamide wie Dimethylformamid, Aether wie Dioxan oder Dibutyläther. Die Umsetzung nach Verfahren d) wird jedoch vorzugsweise ohne Lösungsmittel d.h. in der Schmelze vorgenommen.

Es kann zweckmäßig sein, bei der Durchführung des Verfahrens d) zur Erleichterung der Abspaltung von Alkohol bzw. Phenol saure Katalysatoren, wie z.B.

Chlorwasserstoffsäure oder p-Toluolsulfonsäure zuzusetzen.

Die Reaktionstemperaturen können beim Verfahren d) in einem größeren Bereich variiert werden, Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 80 und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200°C, insbesondere zwischen 140 und 190°C. Bei der Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmäßig beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel (VI) vorzugsweise etwa 1 Mol 1,2,4-Tiazolhydrochlorid und in manchen Fällen etwa 0,01 bis 0,1 Mol Katalysator ein.

Zur Isolierung der Verbindungen der Formel (I) wird das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen, wobei dieses teilweise in Lösung geht; die Suspension wird mit Alkali oder Alkalicarbonat neutralisiert und mit organischen Lösungsmitteln, die wenig mit Wasser mischbar sind, z.B. Methylenchlorid, extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene feste oder ölige Rückstand wird durch Umkristallisation gereinigt.

Die gemäß den Verfahren a), b), c) und d) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) können nach den üblichen Methoden in funktionelle Derivate (der Ketogruppierung) und/oder in ihre Salze übergeführt werden.

Als neue Wirkstoffe, die nach den Verfahren a) bis d) herstellbar sind, seien im einzelnen genannt :

[ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -phenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -4'-chlorphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -3'-chlorphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -2',4'-dichlorphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -2',4'-dichlorphenoxy]-4-chloracetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -2',6'-dichlorphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -4'-methoxyphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -4'-methylphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -(1,2,4-Triazolyl-1')]-[ $\omega$ -2'-methylphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -Methyl]-[ $\omega$ -(1,2,4-triazolyl-1')]-[ $\omega$ -4'-chlorphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -Phenyl]-[ $\omega$ -(1,2,4-triazolyl-1')]-[ $\omega$ -2',4'-dichlorphenoxy]-acetophenon,  
 [ $\omega$ -Phenyl]-[ $\omega$ -(1,2,4-triazolyl-1')]-[ $\omega$ -2',5'-dichlorphenoxy]-acetophenon,  
 [2-(1,2,4-Triazolyl-1')]-[2-(2',4'-dichlorphenoxy)]-acetaldehyd,  
 [1-(1,2,4-Triazolyl-1')]-[1-(2',4'-dichlorphenoxy)]-propan-2-on,  
 [2-(1,2,4-Triazolyl-1')]-[2-phenoxy]-butan-3-on,  
 [2-(1,2,4-Triazolyl-1')]-[2-(4'-chlorphenoxy)]-butan-3-on,

$\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[2-(4'-fluorophenoxy]}-\text{butan-3-on}$ ,  
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[2-(2',4'-dichlorphenoxy]}-\text{butan-3-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(2',4'-dichlorphenoxy]}-\text{3-methyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[2-(4'-chlorphenoxy]}-\text{4-methyl-pentan-3-on}$ ,  
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[2-(2',4'-dichlorphenoxy]}-\text{4-methyl-pentan-3-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(4'-chlorphenoxy]}-\text{3,3-dimethyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(2',4'-dichlorphenoxy]}-\text{3,3-di-methyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(2',5'-dichlorphenoxy]}-\text{3,3-di-methyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(2',6'-dichlorphenoxy]}-\text{3,3-di-methyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(2',4',6'-trichlorphenoxy]}-\text{3,3-di-methyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(2'-chlorphenoxy]}-\text{3,3-dimethyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(4'-bromphenoxy]}-\text{3,3-dimethyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(4'-fluorophenoxy]}-\text{3,3-dimethyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(4'-methylphenoxy]}-\text{3,3-dimethyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(4'-methoxyphenoxy]}-\text{3,3-di-methyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(4'-tert.-butylphenoxy]}-\text{3,3-di-methyl-butan-2-on}$ ,  
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]}-\text{[1-(4'-isopropylphenoxy]}-\text{3,3-di-methyl-butan-2-on}$ ,

$\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(2'\text{-methyl-4'\text{-chlorphenoxy})/}$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(4'\text{-trifluormethylphenoxy})/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(4'\text{-nitrophenoxy})/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(2'\text{-nitrophenoxy})/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(4'\text{-fluordichlormethylmerkapto-phenoxy})/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(4'\text{-chlormethylsulfonyl-phenoxy})/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(p\text{-diphenoxo})/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(o\text{-diphenoxo})/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}2\text{-phenoxy/}$ -4-dimethyl-pentan-3-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}2\text{-(4-fluorophenoxy)}/$ -4-dimethyl-pentan-3-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}2\text{-(2',4'\text{-dichlorphenoxy)}/}$ -4-dimethyl-pentan-3-on,  
 $\text{/\!-}1\text{-Phenyl/}-\text{/\!-}1\text{-}(1,2,4\text{-triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-phenoxy/}$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}1\text{-Phenyl/}-\text{/\!-}1\text{-}(1,2,4\text{-triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(4'\text{-fluorophenoxy)}/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}1\text{-Phenyl/}-\text{/\!-}1\text{-}(1,2,4\text{-triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}1\text{-}(2',4'\text{-dichlorphenoxy)}/$ -3,3-dimethyl-butan-2-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}2\text{-(2',4'\text{-dichlorphenoxy)}/}$ -1-cyclohexyl-äthan-1-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}2\text{-(2',4'\text{-dichlorphenoxy)}/}$ -1-cyclopentyl-äthan-1-on,  
 $\text{/\!-}(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})\text{/}-\text{/\!-}2\text{-(2',4'\text{-dichlorphenoxy)}/}$ -3-cyclohexyl-propan-3-on.

Als besonders wirksame Stoffe seien genannt:

$\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on}$

und dessen Hydrochlorid sowie

$\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]-[1-(2',4'-dichlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on}$

und dessen Hydrochlorid.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke fungitoxische Wirkung auf. Sie schädigen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen notwendigen Konzentrationen nicht und haben eine geringe Warmblütertoxizität. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen geeignet. Fungitoxische Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Archimyceten, Phycomyceten, Ascomyceten, Basidiomyceten und Fungi imperfecti.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe haben ein sehr breites Wirkungsspektrum und können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen sowie samenertragende Krankheitserreger.

Eine besonders gute Wirksamkeit entfalten sie gegen parasitäre Pilze auf oberirdischen Pflanzenteilen, wie Phytophthora-Arten, Erysiphe-Arten, Peronospora-Arten und Venturia-Arten, ferner gegen Piricularia- und Pellicularia-Arten, z.B.

gegen den Erreger des Apfelmehltaus (*Podosphaera leucotricha*), des Apfelschorfs (*Fusicladium dendriticum*) und des Weizensteinbrandes (*Tilletia tritici*). Besonders hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe nicht nur eine protektive Wirkung entfalten, sondern auch curativ wirksam sind, also bei Anwendung nach der Kontamination mit den Sporen des Pilzes. Weiterhin ist auf die systemische Wirkung der Stoffe hinzuweisen. So gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen, wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel den oberirdischen Teilen der Pflanze zuführt. Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Stoffe zur Bodenbehandlung, zur Saatgutbehandlung und zur Behandlung oberirdischer Pflanzenteile benutzt werden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe sind gut pflanzenverträglich. Sie besitzen nur eine geringe Warmblütertoxizität und sind wegen ihres geringen Geruchs und ihrer guten Verträglichkeit für die menschliche Haut nicht unangenehm zu handhaben.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole

wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Freon; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit, oder Diatomeenerde, und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglycol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate und Arylsulfonate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 5 und 90.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Verwendung als Blattfungizide können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,00001 Gewichtsprozenten, vorzugsweise zwischen 0,05

und 0,00001.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,01 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 5 g, benötigt.

Zur Bodenbehandlung sind Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g je cbm Boden, vorzugsweise von 10 bis 200 g, erforderlich.

Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor :

Erysiphe-Test

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther

Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit etwa drei Laubblättern bis zur Tropfnässe. Die Gurkenpflanzen verbleiben zur Trocknung 24 Stunden im Gewächshaus. Dann werden sie zur Inokulation mit Konidien des Pilzes *Erysiphe cichoreacearum* bestäubt. Die Pflanzen werden anschließend bei 23 - 24° C und einer etwa 75 %igen relativen Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 12 Tagen wird der Befall der Gurkenpflanzen in Prozent der unbehandelten, jedoch ebenfalls inokulierten Kontrollpflanzen bestimmt. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genauso hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

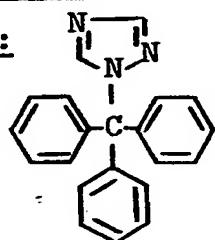
Tabelle A

## Erysiphe - Test

Wirkstoff

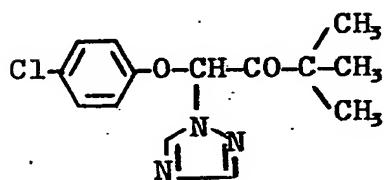
Befall in % des Befalls der  
unbehandelten Kontrolle bei  
einer Wirkstoffkonzentration  
von

0,00019 %      0,00009 %

bekannt :

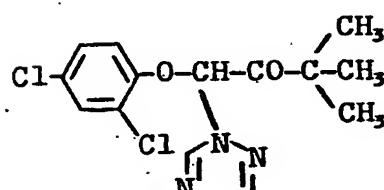
83

-

erfindungsgemäß :

19

25



16

37

Le A 14.118

- 27 -

309830/1137

Beispiel B

Podosphaera-Test (Apfelmehltau) / Protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther

Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4 - 6 Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus. Anschließend werden sie durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltauerregers (Podosphaera leucotricha Salm.) inkuliert und in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von 21 - 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % gebracht.

10 Tage nach der Inkulation wird der Befall der Sämlinge in % der unbehandelten, jedoch ebenfalls inkulierten Kontrollpflanzen bestimmt.

0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

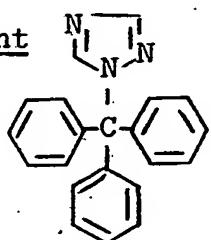
2201063

23

Tabelle B

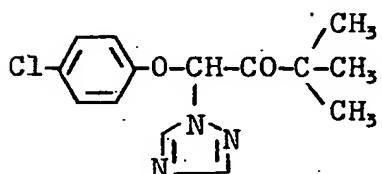
## Podosphaera-Test / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration (in %) von
	0,00078 %      0,00039 %

bekannt

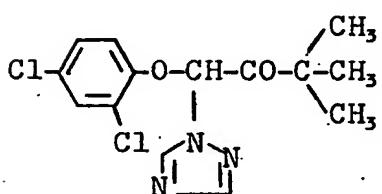
52

61



26

39



28

26

Le A 14 118

- 29 -

309830/1137

Beispiel C**Fusicladium-Test (Apfelschorf)/Protektiv**

Lösungsmittel :	4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator :	0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther
Wasser :	95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4 - 6 Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus. Anschließend werden sie mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers (*Fusicladium dendriticum Fuck.*) inkuliert und 18 Stunden lang in einer Feuchtkammer bei 18 - 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

Die Pflanzen kommen dann erneut für 14 Tage ins Gewächshaus.

15 Tage nach der Inkulation wird der Befall der Sämlinge in % der unbehandelten, jedoch ebenfalls inkulierten Kontrollpflanzen bestimmt.

0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

Le A 14 118

- 30 -

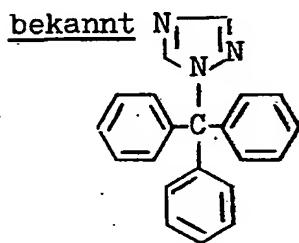
2201063

31

Tabelle C

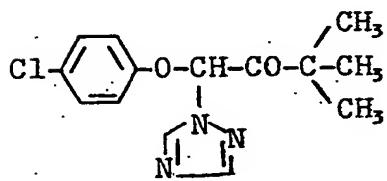
## Fusicladium-Test / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration (in %) von
	0,025 %                    0,00156 %



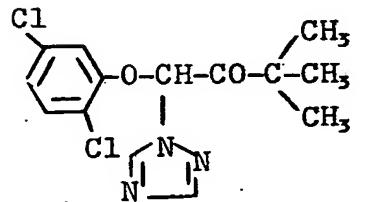
97

--

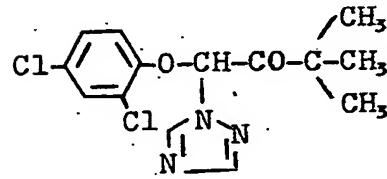


2

26



43



0

11

Le A 14 118

- 31 -

309830/1137

2201063

39

Beispiel D

Fusicladium-Test (Apfelschorf) / Curativ

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther

Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Junge Apfelsämlinge, die sich im 4 - 6 Blattstadium befinden, werden mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers (*Fusicladium dendriticum* Fuckel) inkuliert und 18 Stunden lang in einer Feuchtkammer bei 18 - 20° C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Pflanzen kommen anschließend ins Gewächshaus. Sie trocknen ab.

Nach einer angemessenen Verweilzeit werden die Pflanzen mit der Spritzflüssigkeit, die in der oben angegebenen Weise hergestellt wurde, bis zur Tropfnässe bespritzt. Anschließend kommen die Pflanzen erneut ins Gewächshaus.

15 Tage nach der Inkulation wird der Befall der Apfelsämlinge in Prozent der unbehandelten, jedoch ebenfalls inkulierten Kontrollpflanzen bestimmt. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

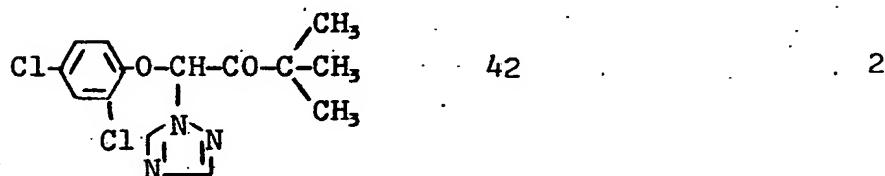
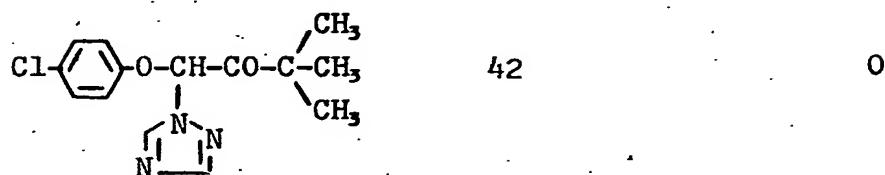
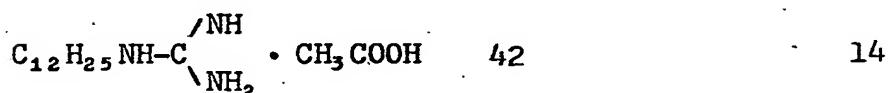
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, die Verweilzeit zwischen Inkulation und Spritzung sowie die Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

2201063

33

Tabelle D  
Fusicladium-Test / Curativ

Wirkstoff	Verweil- zeit in Stunden	Befall in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration (in %) von
		0,025 %

bekanntLe A 14 118

- 33 -

309830/1137

2201063

34

Beispiel E

Erysiphe-Test / systemisch

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Dispergiermittel: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther

Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Gießflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

In Einheitserde angezogene Gurkenpflanzen werden im 1 - 2 Blattstadium innerhalb einer Woche dreimal/einmal mit 20 ccm der Gießflüssigkeit in der angegebenen Wirkstoffkonzentration bezogen auf 100 ccm Erde, gegossen.

Die so behandelten Pflanzen werden nach der Behandlung mit Konidien des Pilzes Erysiphe cichoracearum inkuliert. Anschließend werden die Pflanzen bei 23 - 24° C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus aufgestellt. Nach 12 Tagen wird der Befall der Gurkenpflanzen in Prozent der unbehandelten, jedoch ebenfalls inkulierten Kontrollpflanzen bestimmt.

0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

2201063

35

Tabelle E

## Erysiphe-Test / systemisch

Wirkstoff	Befall in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration (in %) von	
	30 ppm	15 ppm
	0	0
	0	0

Le A 14 118

- 35 -

309830/1137

Beispiel F

## Fusicladium-Test / systemisch

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile  
Emulgator: 0,3 Gewichtsteile  
Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Gießflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

In Einheitserde angezogene Apfelsämlinge werden im 3-4-Blattstadium innerhalb einer Woche einmal mit 20 ccm der Gießflüssigkeit in der angegebenen Wirkstoffkonzentration, bezogen auf 100 ccm Erde, gegossen.

Die so behandelten Pflanzen werden nach der Behandlung mit einer wässrigen Konidiensuspension von Fusicladium dentriticum Fuck. inkokuliert und 18 Stunden lang in einer Feuchtkammer bei 18 - 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Pflanzen kommen dann erneut für 14 Tage ins Gewächshaus.

15 Tage nach der Inkokulation wird der Befall der Sämlinge in % der unbehandelten, jedoch ebenfalls inkokulierten Kontrollpflanzen bestimmt. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

37

2201063

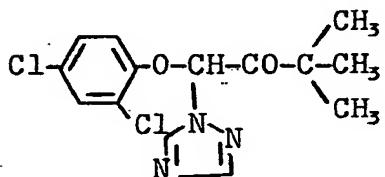
### Tabelle F

## Fusicladium-Test / systemisch

## Wirkstoff

Befall in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von

30 ppm



4

Le A 14 118

- 37 -

309830 / 1137

Beispiel G

## Pellicularia-Test

Lösungsmittel : 1,9 Gewichtsteile Dimethylformamid  
 Dispergiermittel : 0,1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther  
 Wasser : 98 Gewichtsteile  
 andere Zusätze : Gewichtsteile

Man vermischte die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und des Dispergiermittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man 30 etwa 3 Wochen alte Reispflanzen bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben bis zum Abtrocknen in einem Gewächshaus bei Temperaturen von 22 bis 24°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %. Danach werden die Pflanzen mit einer auf Malzagar gezogenen Kultur von *Pellicularia sasakii* infiziert und bei 28 bis 30°C sowie 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

Bei den mit *Pellicularia sasakii* infizierten Pflanzen wird der Befall nach 5 - 8 Tagen an den Blattscheiden im Verhältnis zur unbehandelten, aber infizierten Kontrolle bestimmt. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

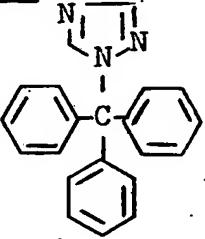
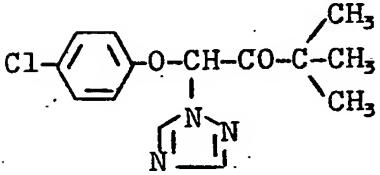
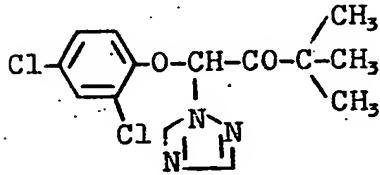
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor :

2201063

39

Tabelle G

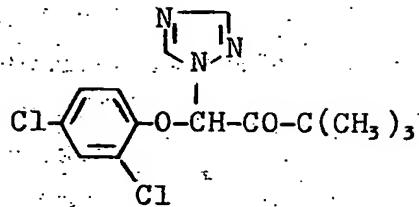
## Pellicularia - Test

Wirkstoff	Befall in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration (in %) von	0,05 %	0,025 %
<u>bekannt</u>			
	100		
	0	25	
	0		50

Le A 14 118

- 39 -

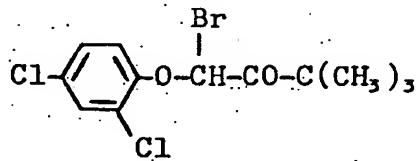
309830 / 1137

Beispiel 1:

11,2 g (0,033 Mol) 1-Brom-1-(2',4'-dichlorphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on und 9,9 g (0,15 Mol) 1,2,4-Triazol werden in 80 ml Acetonitril gelöst und 48 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 150 ml Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung dreimal mit je 40 ml Methylenechlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wird danach zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Das als Rückstand erhaltene Öl wird aus wenig Aether fraktioniert umkristallisiert, wobei zunächst 1 g eines Produktes vom Schmelzpunkt 145°C, das als Nebenprodukt nicht identifiziert wurde, erhalten werden und danach 7,6 g (70 % der Theorie) 1-[1,2,4-Triazolyl-(1')]-1-[2',4'-dichlor-phenoxy]-3,3-dimethyl-butan-2-on vom Schmelzpunkt 65°C.

Das Ausgangsprodukt wird folgendermaßen hergestellt :



Zu 2,4-Dichlor-phenolat-natrium, das aus 32,6 g (0,2 Mol) 2,4-Dichlorphenol und 4,6 g (0,2 Mol) Natrium in 130 ml ab-

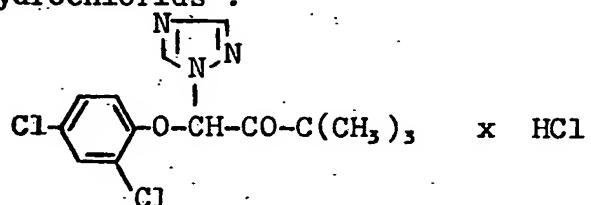
solutem Alkohol hergestellt wird, werden 35,8 g (0,2 Mol)  $\alpha$ -Brom-pinakolon in 50 ml Essigester getropft und über Nacht zum Sieden erhitzt. Danach wird das entstandene Natriumbromid heiß abgesaugt, das Filtrat im Vakuum destilliert und der feste Rückstand aus wenig Ligroin umkristallisiert.

Man erhält 38 g (73 % der Theorie) 1-(2',4'-Dichlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on vom Schmelzpunkt 65°C.

Zu 26,1 g (0,1 Mol) 1-(2',4'-Dichlorphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on werden 6 ml (0,11 Mol) Brom gegeben und das Gemisch 1 Stunde auf 140°C rückflußerhitzt. Der erhaltene ölige Rückstand wird mit Petroläther aufgenommen, wobei er kristallisiert; der feste Rückstand wird abgesaugt und gut nachgewaschen.

Man erhält 30 g (89 % der Theorie) 1-Brom-1-(2',4'-dichlorphenoxy)-3-dimethyl-butan-2-on vom Schmelzpunkt 70°C.

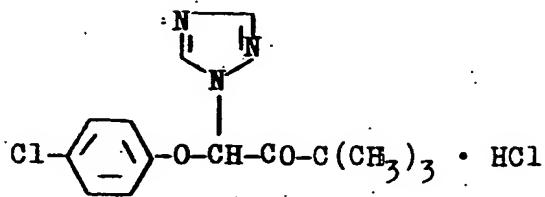
Herstellung des Hydrochlorids :



1-[1,2,4-Triazolyl-(1')]-1-[(2',4'-dichlor)-phenoxy]-3,3-dimethyl-butan-2-on werden in wasserfreiem Aether suspendiert und mit ätherischer Salzsäure versetzt. Dabei tritt allmählich Lösung ein. Der Aether wird im Vakuum abdestilliert. Der hinterbliebene Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert.

Das erhaltene  $\text{[1-(1',2,4-Triazolyl-(1')]-1-(2',4'-dichlorphenoxy)-3-dimethyl-butan-2-on]}$ -hydrochlorid weist einen Schmelzpunkt von  $153^{\circ}\text{C}$  auf.

Beispiel 2

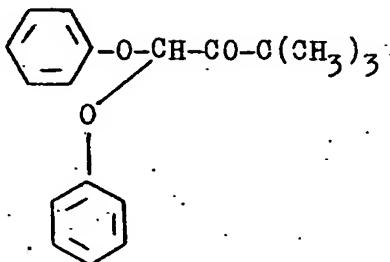


17,7 g (0,05 Mol) 1,1-Bis-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on werden mit 5,9 g (0,055 Mol) 1,2,4-Triazolhydrochlorid innig vermischt, innerhalb einer Stunde auf  $220^{\circ}\text{C}$  erhitzt und bei dieser Temperatur 30 Minuten belassen; dabei kommt das abgespaltene 4-Chlorphenol zum Sieden.

Nach dem Abkühlen fügt man 100 ml 10 %-ige Natronlauge zu, die mit 200 ml Äther überschichtet wurde. Die Ätherphase wird abgetrennt, dreimal mit je 30 ml 5 %-iger Natronlauge und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml wasserfreiem Äther aufgenommen und in diese Lösung 0,055 Mol Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei entsteht ein Niederschlag, der nach dem Stehen über Nacht abfiltriert und mit Äther nachgewaschen wird.

Man erhält 7,3 g (46 % der Theorie)  $\text{[1-(1',2,4-Triazolyl-(1')]-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on]}$ -hydrochlorid vom Schmelzpunkt  $103 - 105^{\circ}\text{C}$ .

Das Ausgangsprodukt wird folgendermaßen hergestellt:

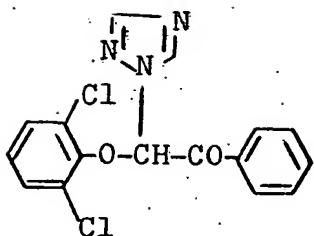


6,5 g (0,2 Mol) 80 %-iges Natriumhydrid werden in 100 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert, und bei Raumtemperatur werden 27 g (0,21 Mol) 4-Chlorphenol in 50 ml Acetonitril unter Rühren und Kühlung zugeropft.

Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung werden weitere 27 g (0,105 Mol) 1,1-Dibrom-3,3-dimethyl-butan-2-on (Herstellung erfolgte nach Organic Synthesis 10, S. 12) unter Rühren und Kühlung zugegeben. Danach wird langsam zum Sieden erhitzt und 12 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab, kocht den Rückstand mit heißem Essigester auf, gibt Aktivkohle zu, filtriert, kocht nochmals kurz auf und destilliert die Lösung zunächst im Vakuum, nach dem Übergehen des Lösungsmittels im Hochvakuum.

Man erhält 54 g (76,5 % der Theorie) 1,1-Bis-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on vom Siedepunkt  $Kp_{0,1} 150^\circ\text{C}$ . Das zähflüssige Öl erstarrt nach einiger Zeit.

Beispiel 3

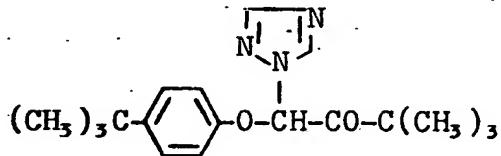
18,0 g (0,05 Mol)  $\omega$ -Brom- $\omega$ -(2',6'-dichlorphenoxy)-acetophenon und 15 g (0,22 Mol) 1,2,4-Triazol werden in 120 ml Acetonitril gelöst und 48 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 400 ml Wasser aufgenommen. Diese wäßrige Lösung wird mit Methylenechlorid wie beschrieben extrahiert und die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, danach über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene ölige Rückstand kristallisiert beim Erhitzen mit Aether.

Nach dem Umkristallisieren aus Aethylenchlorid erhält man 7 g (40 % der Theorie)  $\omega$ -[1,2,4-Triazolyl-1']- $\omega$ -(2',6'-dichlor)-phenoxy]-acetophenon vom Schmelzpunkt 166°C.

Das als Ausgangsmaterial verwendete  $\omega$ -Brom- $\omega$ -(2',6'-dichlor)-phenoxy-acetophenon wird durch Kondensation von 2,6-Dichlorphenol mit  $\omega$ -Chloracetophenon und Bromierung des

entstandenen  $\omega$ -(2',6'-Dichloro)-phenoxy-acetophenons auf übliche Weise hergestellt und weist einen Schmelzpunkt von 58°C auf.

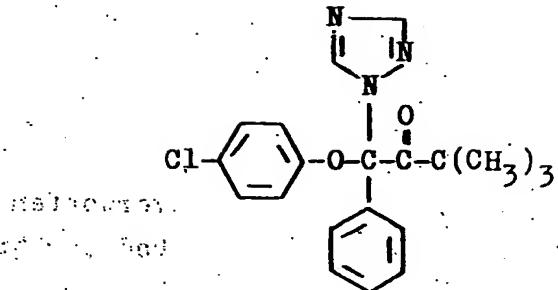
Beispiel 4



39 g (0,12 Mol) 1-Brom-1-(4'-tert.-butyl)-phenoxy-3,3-dimethylbutan-2-on und 24 g (0,35 Mol) 1,2,4-Triazol werden in 240 ml Acetonitril gelöst und 24 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Eiswasser versetzt und dreimal mit je 40 ml Methylchlorid extrahiert. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird diese zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Der Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält 26 g (69 % der Theorie) 1-[1,2,4-Triazolyl-1']-1-[4'-tert.-butyl]-phenoxy-3,3-dimethyl-butan-2-on vom Schmelzpunkt 115°C.

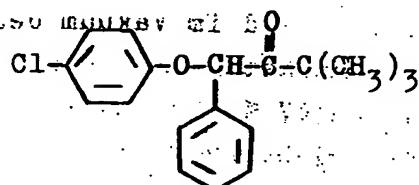
Das als Ausgangsmaterial verwendete 1-Brom-1-[4'-tert.-butyl]-phenoxy-3,3-dimethyl-butan-2-on (Schmelzpunkt 50°C) wird durch Kondensation von p-Tert.-butyl-phenol mit  $\alpha$ -Brompinakolón-(2) und anschließender Bromierung erhalten.

Beispiel 5

19,0 g (0,05 Mol) 1-Brom-1-phenyl-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on werden in 120 ml Acetonitril gelöst, danach werden 12 g (0,175 Mol) 1,2,4-Triazol zugegeben und die Lösung 12 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden 200 ml Eiswasser zugegeben. Anschließend wird das Gemisch viermal mit je 50 ml Methylenechlorid extrahiert, die organische Phase abgetrennt und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Sie wird getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert.

Man erhält 5,3 g (29 % der Theorie) 1-Phenyl-1-(4'-chlorphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]-3,3-dimethyl-butan-2-on vom Schmelzpunkt 130°C.

Das Ausgangsmaterial wird folgendermaßen hergestellt:



Aus 38 g (0,3 Mol) Benzylchlorid und 7,3 g (0,3 Mol) Mag-

nesium in 300 ml wasserfreiem Äther wird die Grignard-Verbindung hergestellt. Dazu werden in der Siedehitze 21 g (0,25 Mol) Pivalonitril in 100 ml wasserfreiem Äther zugeropft und 3 Stunden unter Rückfluß am Sieden gehalten.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 1,5 Liter Eiswasser gegeben, die Ätherphase abgetrennt, verworfen und die wäßrige Phase 2 Stunden auf dem Wasserbad gerührt. Dabei nimmt das Gemisch allmählich eine ölige Konsistenz an. Das Öl wird mehrmals mit 250 ml Methylenechlorid extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Vakuumdestillation unterworfen.

Man erhält 40,5 g (92 % der Theorie) 1-Phenyl-3,3-dimethylbutan-2-on vom Siedepunkt  $K_{18}$  86 - 88°C.

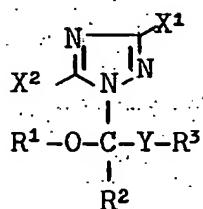
17,6 g (0,1 Mol) 1-Phenyl-3,3-dimethyl-butanol werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dazu unter Röhren und Rückfluß 5 ml (0,1 Mol) Brom getropft und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man in quantitativer Ausbeute 25,4 g 1-Brom-1-phenyl-3,3-dimethyl-butanol vom Schmelzpunkt 38 - 42°C.

Eine Lösung von 25,4 g (0,1 Mol) 1-Brom-1-phenyl-3,3-dimethyl-butanol in 50 ml Essigester wird in der Siedehitze zu einer Lösung von 12,85 g (0,1 Mol) 4-Chlorphenyl und 2,3 g (0,1 Mol) Natrium in 100 ml Äthanol getropft. Nach 12-stündigem Rückflußkochen wird heiß vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum destilliert und der zurückbleibende feste Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält 20,2 g (67 % der Theorie) 1-Phenyl-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butanol vom Schmelzpunkt 103°C.

2201063

Analog werden die in der folgenden Tabelle 1 angeführten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 1 :



Beispiel Nr.	R¹	R²	R³	Y	X¹	X²	Schmelz- punkt °C
6		H		CO	H	H	65 - 70
7		H		CO	H	H	
8		H		CO	H	H	101-104
9		H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CO	H	H	110
10		H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CO	H	H	186

2201063

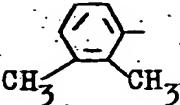
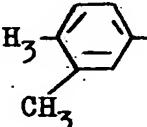
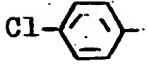
49

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Schmelz- punkt °C
11		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	
12		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	
13		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	
14		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	80
15		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	76
16		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	138
17		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	129
18		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	106
19		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	73
20		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	
21			C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	Hydrochlorid 120
22		CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	
23		CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Schmelz- punkt °C
24		H	CH <sub>3</sub>	CO	H	H	
25		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO	H	H	
26		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO	H	H	
27		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO	H	H	
28		H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO	H	H	115
29		CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO	H	H	
30		CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO	H	H	
31		H		CO	H	H	98
32		H		CO	H	H	102
33				CO	H	H	

SA

2201063

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Schmelzpunkt °C
34		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	62
35		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	- K <sub>p</sub> 0,1 / 151°C
36		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	- K <sub>p</sub> 0,1 / 145°C
37			C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	Hydrochlorid 138
38		H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	H	H	75

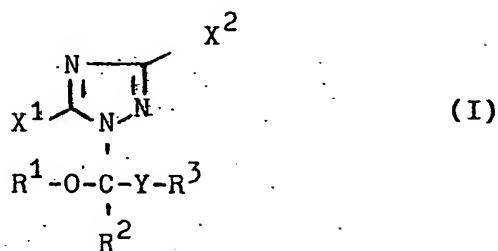
Le A 14 118

- 51 -

30983071137

Patentansprüche:

(1) 1,2,4-Triazolderivate der Formel

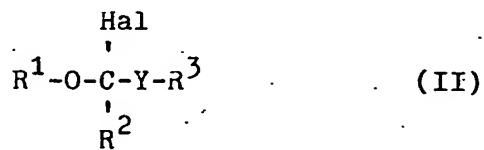


in welcher

- $X^1$  für Wasserstoff oder einen Alkylrest steht,
- $X^2$  für Wasserstoff oder einen Alkylrest steht,
- $R^1$  für einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest steht,
- $R^2$  für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest steht,
- $R^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylrest, ferner für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest steht und
- Y für eine Ketogruppe oder ein funktionelles Keto-Derivat steht,

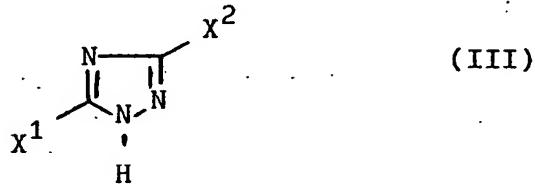
sowie dessen Salze, vorzugsweise mit physiologisch verträglichen Säuren.

- 2.) Verfahren zur Herstellung von 1,2,4-Triazolderivaten  
bzw. dessen Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man  
(a) Halogenätherketone der Formel



in welcher  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{Y}$  die oben angegebene Bedeutung haben und  
Hal für Halogen steht,

mit 1,2,4-Triazolen der Formel

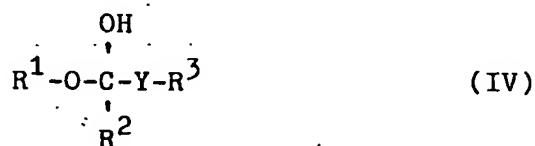


in welcher

$\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt oder

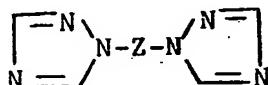
- (b) Hydroxy-ätherketone der Formel



in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

mit 1,2,4-Triazolen der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels umgesetzt oder

- (c) Hydroxy-äther-ketone der Formel (IV) mit Verbindungen der Formel

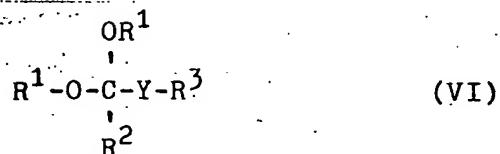


(V)

in welcher Z für die SO- oder CO-Gruppe steht,

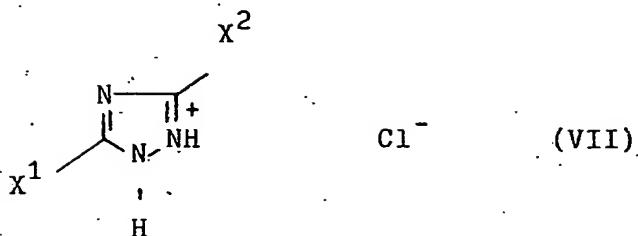
umgesetzt, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, oder

- (d) Verbindungen der Formel



in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben genannte Bedeutung haben,

mit 1,2,4-Triazolhydrochloriden der Formel



in welcher  
 $\text{x}^1$  und  $\text{x}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels  
 und gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Kata-  
 lysators umsetzt und aus den nach diesen Verfahren  
 erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls die Salze  
 herstellt.

- 3.) Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1,2,4-Triazolderivaten gemäß Anspruch 1.
- 4.) Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeich-  
net, daß man 1,2,4-Triazolderivate gemäß Anspruch 1 auf  
Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5.) Verwendung von 1,2,4-Triazolderivaten gemäß Anspruch 1  
zur Bekämpfung von Pilzen.
- 6.) Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch  
gekennzeichnet, daß man 1,2,4-Triazolderivate gemäß  
Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven  
Mitteln vermischt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**